

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$

Суханов К.С., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

Уральский государственный университет имени первого Президента России Б.

Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

kiri.sukhan@yandex.ru

Аннотация. Установлена граница области гомогенности для твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5$ $y=0.2, 0.3$; $x=0.6$, $y=0.4, 0.42$) при 1100 °С на воздухе. Определены температурные зависимости кислородной нестехиометрии для $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ ($\delta=0.06$, $T=25$ °С) и $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ ($\delta=0.08$, $T=25$ °С). Общая удельная электропроводность $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ возрастает с увеличением температуры и снижается с увеличением содержания железа. Энергия активации электропроводности варьируется в диапазоне 12-17.4 кДж/моль. Поляризационное сопротивление симметричной ячейки $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ составляет 4.62 $\Omega \text{ cm}^2$ при 800 °С.

Ключевые слова: Никелат лантана, фазовый равновесия, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, электропроводность, импедансная спектроскопия.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE OF PHASES FORMED IN THE $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ SYSTEM

Sukhanov K.S., Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Abstract. The homogeneity range limit for the $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5$ $y=0.2, 0.3$; $x=0.6$, $y=0.4, 0.42$) solid solutions at 1100° C in air has been established. The temperature dependences of oxygen non-stoichiometry were obtained for $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ ($\delta=0.08$, $T=25$ °С) and $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ ($\delta=0.06$, $T=25$ °С). Total conductivity of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ increases with temperature and decreases with iron doping. The activation energy of conductivity varies in the range of 12-17.4 kJ/mol. The polarization resistance of the $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ symmetric cell is equal to 4.62 $\Omega \text{ cm}^2$ at 800 °С.

Key words: Lanthanum nickelate, phase equilibria, crystal structure, oxygen non-stoichiometry, electrical conductivity, impedance spectroscopy.

1. ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы на основе никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4 рассматриваются как перспективные катодные материалы для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе кислород- [1,2] и протонпроводящих электролитов [3,4]. Электронно-дырочный транспорт в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ может быть существенно улучшен путем частичного замещения лантана кальцием [5]. Допирование железом приводит к увеличению концентрации междоузельного кислорода, ответственного за кислородно-ионный транспорт, и положительно влияет на скорость поверхностного кислородного обмена [5,6]. Целью данной работы являлось получение сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, y=0.2, 0.3-0.4; x=0.6, y=0.4-0.5$), исследование их кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии (δ), общей электропроводности (σ) и коэффициентов Зеебека (S), а также сборка и изучение симметричной ячейки $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ методом импедансной спектроскопии.

2. ЭКСПЕРМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Синтез образцов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, y=0.2, 0.3-0.4; x=0.6, y=0.4-0.5$) был выполнен по цитратно-нитратной технологии с последующей серией высокотемпературных отжигов при 950-1100 °С. Фазовый состав полученных соединений исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) при комнатной температуре. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии (δ) для образцов были исследованы методом термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале температур 25-1100 °С на воздухе. Общая удельная электропроводность и коэффициенты Зеебека для образцов были измерены с помощью четырех-контактного метода на постоянном токе и дифференциальным методом в естественном температурном градиенте печи 5-15 °С/см в интервале температур 25-1000 °С на воздухе. Для изготовления симметричной ячейки $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ (LCNF0604)/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) на поверхность таблетки электролита SDC наносили электроды в виде спиртовой суспензии и припекали при 1000 °С в течение 4 ч на воздухе. Спектры импеданса для симметричной ячейки были получены псевдо-четырёхконтактным методом в интервале частот от 300 кГц до 1 мГц с амплитудой сигнала 15-20 мВ в температурном диапазоне 500-800 °С в сухом воздухе. Микроструктуру электродов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА показали, что сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, y=0.2, 0.3; x=0.6, y=0.4$) были получены однофазными и имели тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$). Образцы с бóльшей концентрацией железа $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, y=0.33-0.4, x=0.6, y=0.43-0.5$) содержали

примесную фазу ($\text{La}_2\text{Ni}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3-\delta}$) даже после спекания при 1350 °С. Граница области гомогенности (при 1100 °С на воздухе) находится в интервалах $y=0.3-0.33$ и $y=0.4-0.42$ для твердых растворов $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$, соответственно. В таблице ниже представлены уточненные параметры кристаллической структуры. Факторы сходимости R_f и R_{Br} варьировались от 3 до 7 %. В качестве примера, обработанная методом Ритвелда дифрактограмма для $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ представлена на рисунке 1а. Из данных таблицы видно, что замещение никеля железом сопровождается увеличением параметра a , при этом объем элементарной ячейки возрастает, что можно объяснить размерным фактором [7].

Таблица – Уточненные методом Ритвелда параметры элементарной ячейки сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$

Состав	$x=0.6$ $y=0.4$	$x=0.6$ $y=0.42$	$x=0.5$ $y=0.2$	$x=0.5$ $y=0.3$
$a=b$, Å	3.8377(1)	3.8374(2)	3.8218(1)	3.8436(2)
c , Å	12.4989(3)	12.5032(1)	12.5436(2)	12.5430(8)
V , Å ³	184.082(6)	184.114(1)	183.208(4)	185.305(2)

По данным ТГА содержание кислорода в образцах $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ остается практически неизменным в интервале 25-350 °С, а затем уменьшается при повышении температуры, что обусловлено выходом междоузельного кислорода из структуры оксида и началом обмена образца с газовой фазой (рисунок 1б). Абсолютное значение кислородной нестехиометрии δ при комнатной температуре для образцов $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ составили 0.06 и 0.08 соответственно. Значения δ для $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ существенно меньше, чем у $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, что вызвано частичным замещением лантана кальцием, который является акцепторной примесью [5].

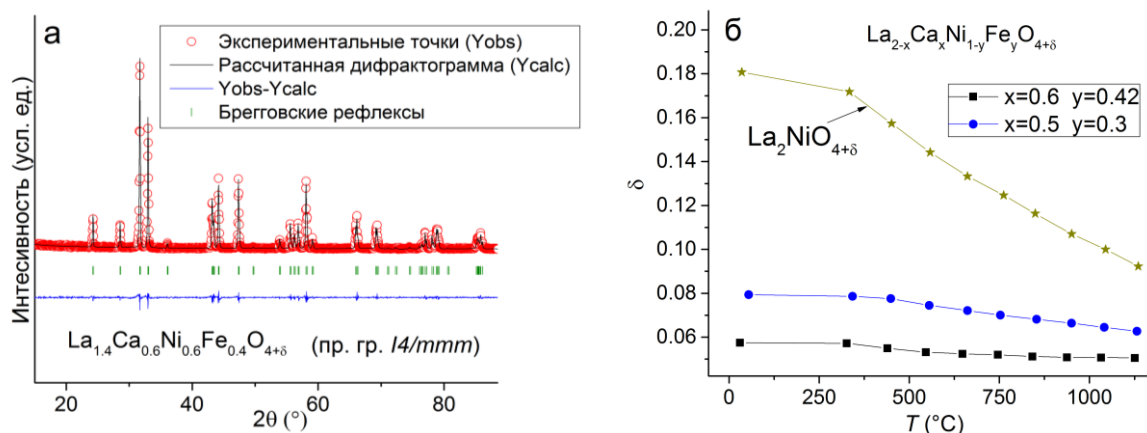


Рисунок 1 – Обработанная методом Ритвелда дифрактограмма образца $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ (а) и температурные зависимости кислородной нестехиометрии для $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ в сравнении с $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (б) [5]

Полученные температурные зависимости электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (S) представлены на рисунке 2.

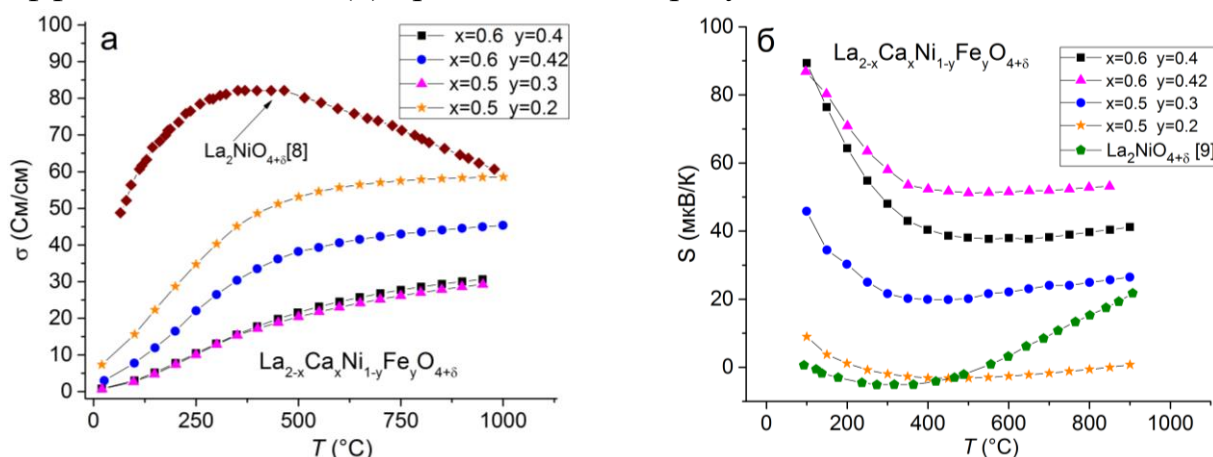


Рисунок 2 – Температурные зависимости общей электропроводности (а) и коэффициента Зеебека (б) для сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ на воздухе в сравнении с $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [8, 9]

Общая электропроводность исследованных оксидов увеличивается при повышении температуры во всем исследуемом интервале температур. Коэффициент Зеебека сначала уменьшается, а затем возрастает при повышении температуры, с минимумом в интервале 250-500 °C. Это можно объяснить началом выхода кислорода из структуры сложного оксида, вследствие чего уменьшается концентрация электронных дырок, которые отвечают за электронно-дырочный транспорт в исследуемых оксидах [5]. Линейный характер электропроводности в аррениусовских координатах $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ свидетельствует об активационном характере проводимости и позволяет предположить прыжковый механизм проводимости поляронами малого радиуса. Энергии активации электропроводности исследованных оксидов возрастали с увеличением содержания железа и варьировались в диапазоне 12-17.4 кДж/моль. Из температурной зависимости видно, что допирование железом при прочих равных условиях понижает значение общей электропроводности и повышает коэффициент Зеебека.

Температурная зависимость поляризационного сопротивления симметричной ячейки LCNF0604/SDC представлена на рисунке 3а.

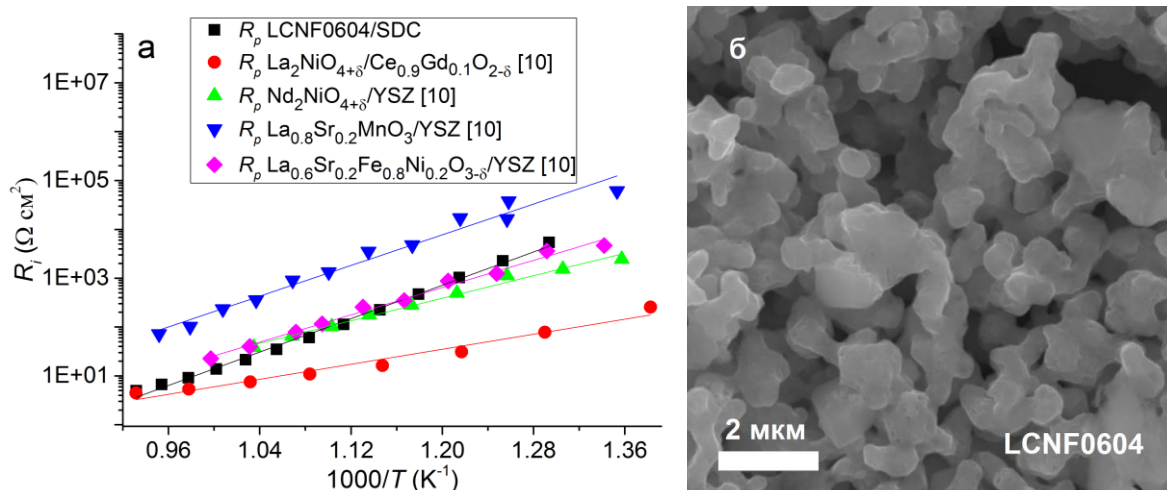


Рисунок 3 – Температурная зависимости общего поляризационного сопротивления симметричной ячейки LCNF0604/SDC в сравнении с литературными данными (а), микрофотография поверхности катодного материала LCNF0604 (б)

Результаты импедансной спектроскопии показали, что поляризационное сопротивление, R_p , симметричной ячейки LCNF0604/SDC при 800 °C было равно $4.62 \Omega \text{ cm}^2$, что сопоставимо с литературными данными для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ($4.64 \Omega \text{ cm}^2$ при 800 °C [10]). Поляризационное сопротивление может быть в дальнейшем уменьшено путем оптимизации условий синтеза и припекания катодного материала, так как средний размер частиц был достаточно большим и составил $\approx 0.9 \mu\text{m}$ (рисунок 3б).

4. ВЫВОДЫ

В ходе работы была установлена граница области гомогенности в случае твердых растворов $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ она находится в интервале $0.4 \leq y \leq 0.42$, а для $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ – в диапазоне $0.3 \leq y \leq 0.33$ при 1100 °C на воздухе. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии для оксидов $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ составило 0.06 и 0.08 при комнатной температуре, соответственно. Общая электропроводность увеличивается при повышении температуры во всем исследуемом интервале температур. Коэффициент Зеебека сначала уменьшается, а затем возрастает при повышении температуры, с минимумом в интервале 250-500 °C. Энергии активации электропроводности исследованных оксидов возрастали с увеличением содержания железа и варьировались в диапазоне 12-17.3 кДж/моль. Общее поляризационное сопротивление симметричной ячейки LCNF0604/SDC при 800 °C равно $4.62 \Omega \text{ cm}^2$.

Библиографический список

1. Type materials for solid oxide fuel cells: compatibility with electrolytes in the intermediate temperature range // R Sayers [etc.] // Fuel Cells. 2008. V. 8. P. 338-343.
2. A new cobalt-free proton-blocking composite cathode $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ - $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ for $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based solid oxide fuel cells // J. Hou [etc.] // J. Power Sources. 2014. V. 10. P. 67-75.
3. Intermediate Temperature Anode-Supported Fuel Cell Based on $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ Electrolyte with Novel Pr_2NiO_4 Cathode // G. Taillades [etc.] // Fuel Cells. 2010. V. 10. P. 166-173.
4. Perovskite and A_2MO_4 – type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells // J. Dailly [etc.] // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 5847-5853.
5. Effect of calcium and copper/iron co-doping on defect-induced properties of La_2NiO_4 -based materials // A. R. Gilev [etc.] // J. Alloys Compd. 2018. V. 753. P. 491-501.
6. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. Bulk oxygen diffusion and exchange limitations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ // KnE Materials Science. 2018. V. 2018. P. 24-31.
7. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. A32. P. 751-767.
8. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides // E. Boehm [etc.] // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2717-2725.
9. Ganguly P., Rao C. N. R. Electron transport properties of transition metal oxide systems with the K_2NiF_4 structure. // Mater. Res. Bull. – 1973. – V.8. – P. 45-412.
10. Development of lanthanum nickelate as a cathode for use in intermediate temperature solid oxide fuel cells. // R. Sayers [etc.] // Solid State Ionics. 2011. V. 192. P. 531-534.
11. Oxygen reduction on porous $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ electrodes. // M. Fabrice [etc.] // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 2669-2672.